

3. W1163-03

**WHITE COLOR FILM**

**Patent number:** JP9165501  
**Publication date:** 1997-06-24  
**Inventor:** CHIISAKO MASASHI  
**Applicant:** DIAFOIL CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C08L67/02; B29C55/12; C08J5/18; C08K3/22;  
G11B5/704; G11B5/80  
**- european:**  
**Application number:** JP19950327074 19951215  
**Priority number(s):**

Report a data error here

**Abstract of JP9165501**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a white color polyester film having a specific whiteness degree, excellent in color tone and masking property, capable of inexpensively producing and suitable for a magnetic card and a covering layer for beverage cans, etc., containing titanium dioxide of anatase type and rutile type at a specific ratio.

**SOLUTION:** This white color film is a polyester film containing (A) anatase type titanium dioxide and (B) rutile type titanium dioxide at a weight ratio of (A/B) OF (1/9)-(9/1) and whiteness degree of the film is made to  $\geq 80$ . Preferably, titanium dioxide having 0.15-0.40 $\mu$ m average particle diameter is used and contained in the film in a total amount of the components A and B of 1-25wt.% based on the film and specific gravity of the white color film is kept at  $\leq 1.1$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165501

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J R		C 0 8 L 67/02	K J R
B 2 9 C 55/12		7639-4F	B 2 9 C 55/12	
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
G 1 1 B 5/704			G 1 1 B 5/704	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-327074	(71) 出願人	000108856 ダイアホイルヘキスト株式会社 東京都港区芝四丁目2番3号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月15日	(72) 発明者	堅 雅司 滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダイアホイルヘキスト株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 白色フィルム

(57) 【要約】

【課題】 色調および隠蔽性に優れ、低コストの白色ポリエステルフィルムであって、例えば磁気カード用または飲料缶被覆用として好適なフィルムを提供する。

【解決手段】 アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンを含有する白色ポリエステルフィルムであって、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンの重量比が1:9~9:1であり、白色度が80以上であることを特徴とする白色ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンを含有する白色ポリエステルフィルムであって、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンの重量比が1：9～9：1であり、白色度が80以上であることを特徴とする白色ポリエステルフィルム。

【請求項2】 二酸化チタンの総含有量がフィルム全体の1～25重量%である請求項1記載の白色ポリエステルフィルム。

【請求項3】 フィルムの比重が1.1以下である請求項1または2記載の白色ポリエステルフィルム。

【請求項4】 磁気カード用ベースフィルムとして用いられる請求項1または2記載の特徴とする白色ポリエステルフィルム。

【請求項5】 飲料缶被覆層として用いられる請求項1または2記載の白色ポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化チタンを含有してなる白色ポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、テレホンカード、ハイウェイカードなどプリペイドカード、紙代替のためのポリエステル系合成紙、あるいは飲料缶被覆用フィルムとして二酸化チタンを白色顔料として含有してなる白色フィルムが使用されるようになってきている。現在主として白色ポリエステルフィルムに含有される二酸化チタンはアナターゼ型である。白色塗料などで用いられることの多いルチル型二酸化チタンの方が隠蔽力が優れているが、意匠性が重要視されることの多い白色フィルム分野では、黄味の少なくまた分散性に優れたアナターゼ型が用いられていることがほとんどである。一方、飲料缶外面被覆用途では被覆層厚みを厚くすることができないため、薄くせざるを得ず、そのため隠蔽力が高くなければならず、また耐候性も必要となるためルチル型を用いる場合が多いが、色目調整のために青系の染料や蛍光増白剤を添加しなければならずコストアップの要因となったり、あるいはアナターゼ型より凝集塊を生じやすいため、熔融押出に用いるフィルターが詰まりやすく、やはりコストアップの要因となってしまうことが多かった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】色調および隠蔽性に優れ、低コストの白色ポリエステルフィルムであって、例えば磁気カード用または飲料缶被覆用として好適なフィルムを提供することが本発明の解決課題である。

## 【0004】

【課題を解決する手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の粒子の組み合わせによって、色調および隠蔽性に優れた白色ポリエステルフィ

ルムが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明の要旨は、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンを含有する白色ポリエステルフィルムであって、アナターゼ型の二酸化チタンとルチル型の二酸化チタンの重量比が1：9～9：1であり、白色度が80以上であることを特徴とする白色ポリエステルフィルムに存する。

【0006】以下、発明を詳細に説明する。本発明にいうポリエステルとはジカルボン酸とグリコールとが重縮合されたポリマーであって、ジカルボン酸の例として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、あるいはアジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、グリコールの例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらの中でもジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸の1種以上と、グリコールとして、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールのいずれかもしくは両者を重縮合したものが本発明の白色ポリエステルに用いられる素材としては一般的である。

【0007】本発明にいう二酸化チタンとは、チタン金属元素に酸素原子が6配位した八面体の稜が共有された構造をとる無機化合物いうが、若干量他成分を含有していてもよい。この場合、他成分の含有率は20%を超えると二酸化チタンとしての特性が損なわれる可能性がある。本発明の二酸化チタンは、一般工業的に行われているような、イルメナイトから製造されたものも好適であるが、天然二酸化チタン、例えば金紅石などから得られたものであってもよい。

本発明の二酸化チタンは白色顔料として、あるいは隠蔽素材として用いられるので、可視光との相互作用の強い粒径を有していることが好ましい。すなわち、本発明の二酸化チタンの平均粒径は、いずれの結晶型であっても、0.15～0.40μm、さらには0.20～0.35μmの範囲にあることが好ましい。これは、二酸化チタンの隠蔽能力が可視光の散乱によるものであるため、対象波長の1/2で散乱係数が最も高くなり隠蔽能力が最大となるが、可視光の波長域が400～700nmであるので、上記範囲が好ましい。

【0008】本発明でいう白色フィルムとは、白色度が80以上、好ましくは90以上である。白色度が80に達しない場合は、隠蔽性が不足したり、明度が不足するため、例えば磁気カード、飲料缶被覆などの用途に適さず好ましくない。本発明の白色フィルムには、二酸化チ

タンが1~25重量%、さらには5~15重量%含有されていることが好ましい。含有量が1重量%に満たないと、十分な白色性が得られない恐れがある。また、含有量が25重量%を超えると、通常一般的にポリエステルフィルムとして要求される機械的性質、例えば引張強度あるいは靱性が不十分となる傾向がある。本発明の白色フィルムには、アナターゼ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンが共存していることに特徴があるが、アナターゼ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンの配合比は1:9~9:1であり、好ましくは3:7~7:3である。アナターゼ型二酸化チタンの配合比率が1割に達しないと、熔融押出時に凝集塊によるフィルター目詰まりが起きたり、製造上問題が生ずる。ルチル型二酸化チタンの配合比率が1割に達しないと隠蔽性に劣るため好ましくない。

【0009】本発明の白色フィルムは要すれば複数の層から構成されていてもよい。また、内部に二酸化チタン以外の有機・無機添加物、例えばシリカのような無機化合物や蛍光増白剤のような有機化合物などを含有していてもよく、さらに合成紙として用いられるポリエステルフィルムのように空孔を有していてもよい。本発明のポリエステルフィルムは、本発明の構成を満足する限りにおいて、製造方法は問わないが、参考のためその一例を示す。まず二酸化チタンを含有させなければならないが、重合して得られたポリエステルに粉体の二酸化チタンを二軸混練機で混練する手法が一般的である。数重量%程度の低濃度添加であれば、重合時に二酸化チタンをスラリー添加することもできる。また、製膜工程で熔融押出するに際してポリエステルペレットと二酸化チタンあるいは二酸化チタン含有スラリーを熔融混練することもできる。前述各種手法によって二酸化チタンを含有したポリエステルの熔融状態でTダイより押し出し、速やかにガラス転移点未満に急冷して、実質的に無定形のフィルムを得る。引き続きかかる無定形フィルムをロール延伸機あるいはテンター延伸機によりガラス転移点以上の温度で縦横にそれぞれ2~6倍程度延伸を施し、要すれば引き続き熱固定を行う。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。本発明における評価方法は下記のとおりである。

#### (1) 連続製膜時間

押出機内フィルター前の樹脂圧が著しく上昇した時にフィルターを取り出し、SEM-EDXにて目詰まりの原因となったものの観察および元素分析を行い、二酸化チタンの凝集塊のため樹脂圧が著しく上昇するまでの時間を連続製膜時間とした。

#### (2) 色目

得られたフィルムを東京電色(株)製カラーアナライザーTC-1800MK2にてb\*値を測定した。b\*値が1以下を○、b\*値が1~3を△、b\*値が3を超え

るものを×とした。

#### (3) 白色度

得られたフィルムを東京電色(株)製カラーアナライザーTC-1800MKIIにてL\*値、a\*値、b\*値を測定し、下式に従って白色度を求めた。

$$\text{【数1】 白色度} = 100 - ((100 - L^*)^2 + a^*^2 + b^*^2)^{0.5}$$

#### 【0011】 (ポリエステルの準備)

##### ポリエステルA

10 常法にて実質的に添加粒子を含有しない、極限粘度0.70のポリエチレンテレフタレートを得た。

##### ポリエステルB

常法にて平均粒径2.5μmの無定形シリカを3重量%含有し、極限粘度が0.70であるポリエチレンテレフタレートを得た。

##### ポリエステルC

20 ベント式二軸押出機を用いてポリエステルAに平均粒径0.21μmのルチル型二酸化チタンを50重量%混練含有させ、極限粘度0.69のポリエチレンテレフタレートを得た。

##### ポリエステルD

ベント式二軸押出機を用いてポリエステルAに平均粒径0.33μmのアナターゼ型二酸化チタン50重量%混練含有させ、極限粘度0.69のポリエチレンテレフタレートを得た。

##### ポリエステルE

30 常法にて実質的に添加粒子を含有しないポリエステルであって、エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位が75:25の割合でランダム共重合され、極限粘度が0.72でありポリエステルの得た。

【0012】(フィルムの製造)原料ポリエステルのペレットを押出機にて熔融押出したものを冷却ドラム上でガラス転移点未満の温度まで急冷し無定形フィルムを得る。熔融押出時に日本精線(株)製フィルターNF-10Dで濾過面積10m<sup>2</sup>で融液を濾過した。無定形フィルムをロール延伸機にて無定形フィルムを縦方向に80℃で3倍延伸し、さらにテンター延伸機で100℃で4倍延伸し、引き続きテンター内で220℃で熱固定を行う。

#### 40 【0013】実施例1

ポリエステルA~Dをそれぞれ重量比率で65%、15%、10%、10%を混合し、厚み190μmのポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は13日だった。

#### 実施例2

ポリエステルA~Eをそれぞれ重量比率で20%、15%、5%、15%、45%を混合し、厚み20μmのポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は8日だった。

#### 実施例3

50 ポリエステルA~D、およびポリプロピレンをそれぞれ

5

重量比率で 66%、15%、2%、4%、13%を混合し、厚み 50  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は 10 日で、比重は 0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$  だった。

# 【0014】比較例 1

ポリエステル A～C をそれぞれ重量比率で 65%、15%、20%を混合し、厚み 190  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は 3 日だった。

# 比較例 2

ポリエステル A、B、D をそれぞれ重量比率で 65%、\*

6

\*15%、20%を混合し、厚み 190  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は 13 日だった。

# 比較例 3

ポリエステル A～D をそれぞれ重量比率で 84%、15%、0.5%、0.5%を混合し、厚み 180  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。連続製膜時間は 25 日だった。以上、得られた結果をまとめて下記表 1 に示す。

# 【0015】

# 【表 1】

表 1

	アナターゼ型/ ルチル型配合比率	TiO <sub>2</sub> 量 (重量%)	連続製膜 時間 [日]	色 目	白色度
実施例 1	5/5	10	13	○	92
実施例 2	2.5/7.5	10	8	○	90
実施例 3	2/1	3	10	○	80
比較例 1	0/5	10	3	×	93
比較例 2	5/0	10	13	○	91
比較例 3	5/5	0.5	25	○	50

# 【0016】

【発明の効果】本発明の白色ポリエステルフィルムは色調に優れ、製造においても凝集塊による押出機内フィル

ター目詰まりが少なく、また製造コストも低減され、本発明の工業的価値は非常に大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 1 1 B 5/80

// B 2 9 K 67:00

識別記号 庁内整理番号

F I

G 1 1 B 5/80

技術表示箇所